

5)

Int. Cl. 2:

**G 01 N 31/10**

6) **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**



**DE 27 14 939 A 1**

10)  
11)  
12)  
13)

## **Offenlegungsschrift 27 14 939**

Aktenzeichen: P 27 14 939.9-52  
Anmeldetag: 2. 4. 77  
Offenlegungstag: 5. 10. 78

14)

**Unionspriorität:**

15) 16) 17)

18)

**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zur Untersuchung der Wirksamkeit von festen Katalysatoren

19)

**Anmelder:** Hoechst AG, 6000 Frankfurt

20)

**Erfinder:** Alfranseder, Josef, 8261 Markt; Rebsdat, Siegfried, Dipl.-Chem. Dr., 8261 Burg; Mayer, Sigmund, 8261 Burgkirchen; Freiberg, Hans-Ulrich, 8262 Altötting

Prüfungsantrag gem. § 28b PatG ist gestellt

**DE 27 14 939 A 1**

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Untersuchung der Wirksamkeit eines festen Katalysators für Reaktionen zwischen gasförmigen Reaktionskomponenten während ihrer Umsetzung in technischem Maßstab, wobei die gasförmigen Reaktionskomponenten unter Reaktionsbedingungen durch die gefüllten Rohre eines Mehrrohrreaktors geführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr des Mehrrohrreaktors mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt wird, das aus diesem Rohr austretende gasförmige Umsetzungsprodukt oder ein Teil davon getrennt von dem aus den anderen Rohren austretenden gasförmigen Umsetzungsprodukt aufgefangen wird, die Umsetzungsprodukte analysiert werden und aus der Analyse die Wirksamkeit des zu untersuchenden Katalysators ermittelt wird.
2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß Anspruch 1, bestehend aus einem Mehrrohrreaktor, dessen Rohre mit Katalysator gefüllt sind, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr (5a) den zu untersuchenden Katalysator enthält und dieses Rohr zum Auffangen des aus dem Rohr austretenden Gasstromes oder eines Teiles davon mit einer aus dem Mehrrohrreaktor (1) herausgeföhrten Rohrleitung (10) verbunden ist.

809840 / 0550

2714939

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
W rk G ndorf

Gendorf, den 28.03.1977

2

HOE 77/F 902  
Gd 7702  
Dr. GL/Pp

Verfahren und Vorrichtung zur Untersuchung der Wirksamkeit von festen Katalysatoren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Untersuchung der Wirksamkeit eines festen Katalysators für Reaktionen zwischen gasförmigen Reaktionskomponenten während ihrer Umsetzung in technischem Maßstab, wobei die gasförmigen Reaktionskomponenten unter Reaktionsbedingungen durch die gefüllten Rohre eines Mehrrohrreaktors geführt werden.

Die Erfindung betrifft ferner eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens.

Es ist schon seit langem bekannt, daß viele für die chemische Industrie sehr bedeutungsvolle Produkte, wie beispielsweise Aethylenoxid, Vinylchlorid und Methanol, im technischen Maßstab in Mehrrohrreaktoren aufgrund einer heterogen-katalysierten Gasphasenreaktion hergestellt werden. Dabei ist der feste Katalysator (Feststoff-Katalysator) in viele einzelne Rohre eingefüllt, die zu einem Bündel zusammengefaßt und von einem Wärmeträgermedium umgeben sind. Die umzusetzenden Ausgangsstoffe (Reaktionskomponenten) und evtl. Hilfsstoffe, treten gasförmig an einem Ende des Mehrrohrreaktors ein, beim Durchströmen der einzelnen Rohre findet in diesen unter Reaktionsbedingungen (an Temperatur und Druck) die Umsetzung statt und das gasförmige Umsetzungsprodukt tritt am anderen Ende des Reaktors aus den einzelnen Rohren aus und verläßt gesammelt den Mehrrohrreaktor. Auch die Mehrrohrreaktoren selbst sind

- 3 -

- 2 -

schon seit langem allgemein bekannter Stand der Technik (Ost-Rassow, Lehrbuch der chemischen Technologie, Johann Ambrosius Barth Verlag, Leipzig, 1965, Band 2, 27. Auflage, Seiten 1002, 1091 und 1103).

Es ist ferner bekannt, daß Untersuchungen an neu entwickelten Katalysatoren für die genannten Gasphasenreaktionen in kleinen Laborapparaturen durchgeführt werden (Zeitschrift "Chemie-Technik", 4. Jahrgang, 1975, Nr. 12, Seiten 443 bis 448; Deutsche Offenlegungsschrift 24 48 449, insbesondere Seiten 26, 27 und 36, 37). In diesen Apparaturen wird zum Beispiel die Wirksamkeit neu entwickelter Katalysatoren und der Einfluß verschiedener Variablen, wie Gaszusammensetzung, Temperatur, Druck, Zusatz von Promotoren und dergleichen mehr, untersucht und geprüft.

Die Uebertragung der Ergebnisse solcher Laborversuche in den technischen (großtechnischen, industriellen) Maßstab ist bekanntlich äußerst risikoreich. Diese Ergebnisse müssen daher zunächst in einer halbtechnischen Anlage (Pilot-Anlage) getestet werden. Die Reaktionsbedingungen bei der großtechnischen Produktion lassen sich nämlich in einer solchen Anlage etwas besser simulieren als in einer Laborapparatur.

Es ist nun besonders schwierig, die Reaktionsbedingungen in den beschriebenen Mehrrohrreaktoren bei der industriell durchgeführten Aethylenoxid-Synthese zu simulieren, so daß auch die Uebertragung der aus der Pilot-Anlage gewonnenen Ergebnisse in den technischen Betriebsmaßstab noch außerordentlich problematisch ist (Deutsche Offenlegungsschrift 2 159 346, Seiten 2 bis 13, insbesondere 12, 13 und 23, 24).

Aethylenoxid wird großtechnisch nach dem Direktoxidationsverfahren aus Aethylen und Sauerstoff unter Verwendung von Silberkatalysatoren hergestellt (Hydrocarbon Processing, November 1973, Seiten 129 bis 132).

- 3 -

809840 / 0550

~~- 4 -~~~~- 3 -~~

Die Untersuchung neu entwickelter Katalysatoren, beispielsweise für die Aethylenoxid-Synthese, in kleinen Laborapparaturen oder in halbtechnischen Anlagen hat auch noch den Nachteil, daß sich die von verschiedenen Stellen in Veröffentlichungen beschriebenen Ergebnisse untereinander nicht oder nur mit vielen Vorbehalten vergleichen lassen. Aus den veröffentlichten Daten läßt sich demnach nicht mit Sicherheit entscheiden, welcher der in verschiedenen Veröffentlichungen beschriebenen Katalysatoren besser ist. Dies ist nur durch direkten Vergleich in einer Versuchsapparatur unter völlig identischen Bedingungen möglich.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, womit es möglich ist, Untersuchungen an festen Katalysatoren für heterogen-katalysierte Gasphasenreaktionen, insbesondere für die Herstellung von Aethylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren, während der technischen Produktion (in Mehrrohrreaktoren) durchzuführen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Untersuchung der Wirksamkeit eines festen Katalysators für Reaktionen zwischen gasförmigen Reaktionskomponenten während ihrer Umsetzung im technischen Maßstab, wobei die gasförmigen Reaktionskomponenten unter Reaktionsbedingungen durch die gefüllten Rohre eines Mehrrohrreaktors geführt werden, dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr des Mehrrohrreaktors mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt wird, das aus diesem Rohr austretende gasförmige Umsetzungsprodukt oder ein Teil davon getrennt von dem aus den anderen Rohren austretenden gasförmigen Umsetzungsprodukt aufgefangen wird, die Umsetzungsprodukte analysiert werden und aus der Analyse die Wirksamkeit des zu untersuchenden Katalysators ermittelt wird.

- 5 -

- A -

Die Vorrichtung zur Durchführung der Erfindungsmäßigen Verfahrens besteht aus einem Mehrrohrreaktor, dessen Rohre mit Katalysator gefüllt sind und ist dadurch gekennzeichnet, daß ein Rohr den zu untersuchenden Katalysator enthält und dieses Rohr zum Auffangen des aus dem Rohr austretenden Gasstromes oder eines Teiles davon mit einer aus dem Mehrrohrreaktor herausgeführten Rohrleitung (Probenahmeleitung) verbunden ist.

Mit dem Verfahren und der Vorrichtung gemäß Erfindung ist also eine Methode gefunden worden, mit der sich Untersuchungen bezüglich der Wirksamkeit von festen Katalysatoren für heterogene Katalyse in der Gasphase direkt an dem Mehrrohrreaktor während des großtechnischen Betriebes durchführen lassen.

Gemäß Erfindung wird der zu untersuchende Katalysator in ein Rohr des Mehrrohrreaktors gefüllt, wobei es gleichgültig ist, welches der vielen Rohre im Mehrrohrreaktor gewählt wird (dieses Rohr wird, sofern es erforderlich ist, vorher frei gemacht, indem die darin befindliche Katalysatorfüllung entleert wird). Sollen gleichzeitig mehrere (verschiedene) Katalysatoren untersucht werden, so wird natürlich jeder einzeln in je ein Rohr des Mehrrohrreaktors gefüllt.

Das Auffangen des Gasstromes (gasförmigen Umsetzungsproduktes), der aus dem Rohr, das mit dem zu untersuchenden Katalysator gefüllt ist, austritt, erfolgt vorzugsweise über eine an das Rohr angeschlossene oder mit ihm verbundene Rohrleitung, die den Gasstrom oder einen Teil davon aufnimmt und aus dem Mehrrohrreaktor herausleitet. Im Falle, daß mehrere Rohre des Mehrrohrreaktors mit einem zu untersuchenden Katalysator gefüllt sind, ist natürlich jedes dieser Rohre mit einer Rohrleitung, wie oben beschrieben, versehen. Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der Durchmesser der Rohrleitung (Probenahmeleitung) um 20 bis 70 %, vorzugsweise um 30 bis 50 %, kleiner ist als der des Reaktorhutes, dessen

~~- 5 -~~~~- 6 -~~

Gasström aufgefangen wird. Dabei wird die Rohrleitung in das Rohr des Mehrrohrreaktors einfach etwas eingeschoben oder an dieses Rohr bis auf einen kurzen Abstand dazu, vorzugsweise bis auf etwa 3 bis 5 mm, herangeschoben und in dieser Stellung fixiert. Im Hinblick auf die beispielsweise bei der industriellen Produktion von Aethylenglycid gebräuchlichen Mehrrohrreaktoren beträgt der innere Durchmesser der Rohrleitung (Probennahmeleitung) 2 bis 20 mm, bevorzugt 3 bis 15 mm, insbesondere 4 bis 12 mm. Bei einer Rohrleitung, die die genannten inneren Durchmesser besitzt, ist die aufgefangene Gasmenge (Probe) so klein im Vergleich zu der aus dem Rohr des Mehrrohrreaktors (an dem die Rohrleitung angeschlossen ist) austretenden Gesamtgasmenge, daß die Gefahr des Ansaugens von Gas (Falschgas), das aus den umgebenden Rohren des Mehrrohrreaktors austritt, nicht besteht. Andererseits ist der Querschnitt der Probennahmeleitung klein im Vergleich zum Querschnitt der Röhre im Mehrrohrreaktor, so daß insgesamt die Gasgeschwindigkeit in dem Reaktorrohr (an dem die Probennahmeleitung angeschlossen ist) mit der Gasgeschwindigkeit der anderen Röhre vergleichbar ist.

Am Ende der aus dem Reaktor beispielsweise mittels eines Stutzens herausgeführten Probennahmeleitung ist zweckmäßigerweise ein Probennahmeventil angebracht. Durch Öffnen dieses Ventils kann die Gasprobe aus dem unter Druck stehenden Reaktor entnommen werden. Durch die erfindungsgemäße Anordnung der Probennahmeleitung unmittelbar am Gasausgang eines Reaktorrohres ist gewährleistet, daß nur Gas aus diesem einzelnen Reaktorrohr aus dem Probennahmeleitungsrohr kommt.

Die Analyse des mit der oder mit den Probennahmeleitungen aufgefangenen Gasstromes und ebenso die Analyse des aus allen anderen Röhren des Mehrrohrreaktors austretenden Gasstromes (Umsetzungsproduktes) erfolgt gaschromatographisch. Aus den Analysenwerten kann leicht und schnell die Wirksamkeit des zu

untersuchnden Katalysators oder der zu untersuchenden Katalysatoren berechnet werden. Die Wirksamkeit (Aktivität) von festen Katalysatoren wird vorzugsweise mit Hilfe der kinetischen Kenngrößen Umsetzgrad oder Reaktionsgeschwindigkeit ausgedrückt (Zeitschrift "Chemie-Technik", 4. Jahrgang 1975, Nr. 12, Seiten 443 bis 448).

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt auf der Hand. Man füllt einfach in mit Probenahmeleitungen versehene Rohre des (im Betrieb befindlichen) Mehrrohrreaktors den oder die zu prüfenden Katalysatoren ein. Da die Bedingungen für alle Rohre im Mehrrohrreaktor gleich sind, lässt sich die Wirksamkeit der zu prüfenden Katalysatoren untereinander sowie mit dem Durchschnitt des Reaktors direkt, und zwar unter technischen Betriebsbedingungen vergleichen. Es ist also absolut gewährleistet, daß alle Katalysatoren in den Versuchsrohren unter identischen Bedingungen bezüglich Gaszusammensetzung, Kühlmitteltemperatur, Druck- und Inhibitorzusatz verglichen werden und daß ihre Wirksamkeit unter Betriebsbedingungen ermittelt wird.

Mit dem folgenden Beispiel und an Hand einer Zeichnung soll die vorliegende Erfindung näher erläutert werden.

Figur 1 zeigt einen, für die technische Produktion von Aethylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren gebräuchlichen Mehrrohrreaktor mit angebrachter Rohrleitung (Probenahmeleitung) gemäß Erfindung.

Figur 2 zeigt eine detaillierte Ansicht des Teiles X und Y der Figur 1.

Der Mehrrohrreaktor 1 trägt den üblichen Einlaßstutzen 2 (Strömungsrichtung des Gasgemisches in Pfeilrichtung) und Auslaßstutzen 3 mit Mannloch (Mannlochdeckel) 4. Im Inneren des Mehrrohrreaktors 1 befinden sich die einz. lnen, mit Katalysa-

- 7 -

- 8 -

tr gefüllten Reaktorrohre 5, wob i unterhalb dieser R hr das Metallgewebe 6, g stützt durch di Trägerplatt 7, ang ordnet ist. Die Trägerplatte 7 ist mittels der Schrauben 8 am Rohrbo den 9 des Mehrrohrreaktors 1 befestigt.

An das Reaktorrohr 5a, mit dem zu untersuchenden Katalysator, ist die Probenahmeleitung 10 angeschlossen; diese ist mit dem Ventil 11 absperrbar. Die Probenahmeleitung 10 wird durch den Mannlochdeckel 4 über den Stutzen 12 herausgeführt. Zur atmosphärischen Abdichtung ist im Blinddeckel 13 des Stutzens 12 eine Stopfbuchsdichtung 14 eingesetzt. Die Rohrleitung 10 ist mit dem Bügel 15 und den Schrauben 16 an der Trägerplatte 7 derart befestigt, daß sie an das Metallgewebe 6, in der Mitte des Rohres 5a liegend, bündig anschließt. Der Durchmesser der Probenahmeleitung 10 beträgt bei der vorliegenden Ausführungsform etwa 15 mm und der Durchmesser der Rohre 5 (5a) liegt bei etwa 30 mm (ein für Mehrrohrreaktoren zur technischen Herstellung von Aethylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren übliches Maß).

Ausgegangen wird von einem Aethylenoxid-Mehrrohrreaktor mit etwa 3000 Rohren, die mit einem üblichen Silber-Trägerkatalysator gefüllt sind (vgl. Fig. 1). Der Mehrrohrreaktor ist Bestandteil einer Großanlage für die Herstellung von Aethylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren und der eingefüllte Silber-Trägerkatalysator ist seit neun Jahren in der Anlage (solche Mehrrohrreaktoren sowie die großtechnische Herstellung von Aethylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren im einzelnen sind in Hydrocarbon Processing, November 1973, Seite 130, ausführlich beschrieben).

Zwei gebräuchliche (am Markt erhältliche), neue, d. h., noch ungebrauchte Silber-Trägerkatalysatoren für die technische Produktion von Aethylenoxid nach dem Direktoxidationsverfahren werden gemäß vorliegender Erfindung auf ihre Wirksamkeit hin untersucht. Dabei kommt es weder auf die Zusammensetzung der

- 8 -

Katalysatoren nach auf irgendwelche Details der Großanlage bzw. des Produktionsverfahrens an. Mit dem Beispiel an einem Aethylenoxid-Mehrrohrreaktor soll die Anwendbarkeit und Durchführung im einzelnen der erfindungsgemäßen Probenahme beim Gasstrom-Ausgang einzelner Rohre des Mehrrohrreaktors, der für die heterogene Katalyse in der Gasphase im technischen Maßstab eingesetzt wird, demonstriert werden. Als Maß für die Wirksamkeit der Katalysatoren wird der Umsatz und die Ausbeute herangezogen. Danach ist die Wirksamkeit um so größer, je höher die Ausbeute bei einem gegebenen Umsatz ist.

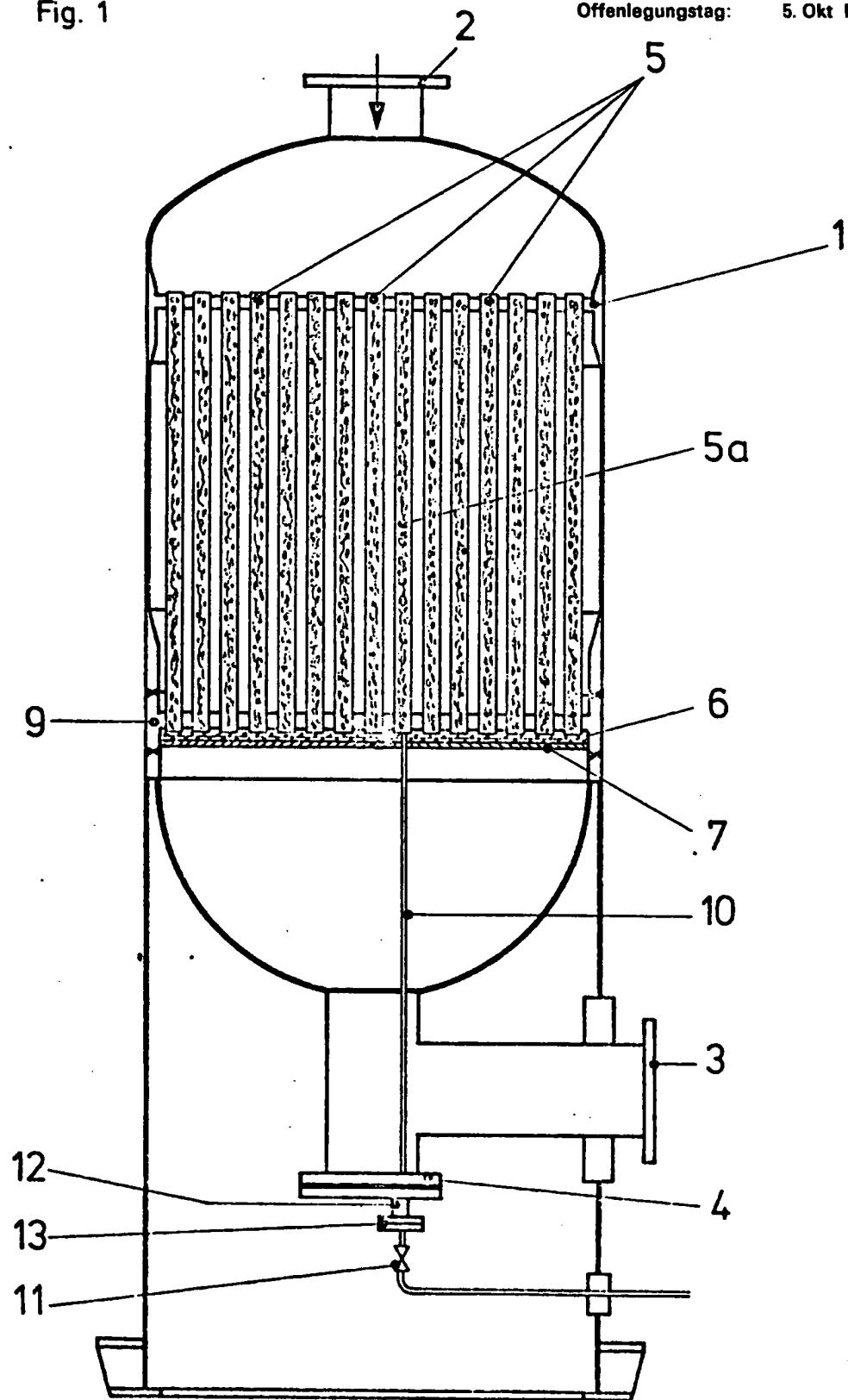
Zwei Rohre des Mehrrohrreaktors werden entleert und je ein Rohr mit zu untersuchendem Katalysator gefüllt. An den beiden Rohren werden (jeweils an der Seite des Gasstrom-Austritts) Probenahmeleitungen montiert (vgl. Fig. 1 und 2). Am Auslaßstutzen des Mehrrohrreaktors sowie an den beiden Probenahmeleitungen werden Gasproben genommen und diese gaschromatographisch untersucht. Aus den Analysenwerten wird der Umsatz an Aethylen sowie die erzielte Selektivität errechnet. Die Probenahmen und gaschromatographischen Messungen werden in einem Zeitraum von mehreren Wochen unter den gegebenen wechselnden Betriebsbedingungen durchgeführt. Alle Änderungen, z. B. beim Anlagen-durchsatz, bei der Reaktionsgas-Zusammensetzung, schlagen sich in der absoluten Höhe der Werte nieder. Das erwartete Ergebnis, daß nämlich der neue Katalysator eine bessere Wirksamkeit besitzt als der bereits neun Jahre in Betrieb befindliche, zeigt sich in einer über den gesamten Meßzeitraum reproduzierbar deutlich höheren Ausbeute bei leicht verbessertem Umsatz. Die Ergebnisse sind auf Seite 9 (Abbildung 1) dargestellt: Unter "Durchschnitt Reaktor" werden die Untersuchungsergebnisse der Gasproben am Auslaßstutzen des Mehrrohrreaktors verstanden. Mit "Reaktorrohr 1" und "Reaktorrohr 2" sind jene Reaktorrohre bezeichnet, in die die beiden zu untersuchenden Katalysatoren eingefüllt worden sind.

Le rseite

Fig. 1

2714939-13-

Numm r.: 2714939  
Int. Cl. 2: G 01 N 31/10  
Anm Id tag: 2. April 1977  
Offenlegungstag: 5. Okt ber 1978



809840/0550

2714939

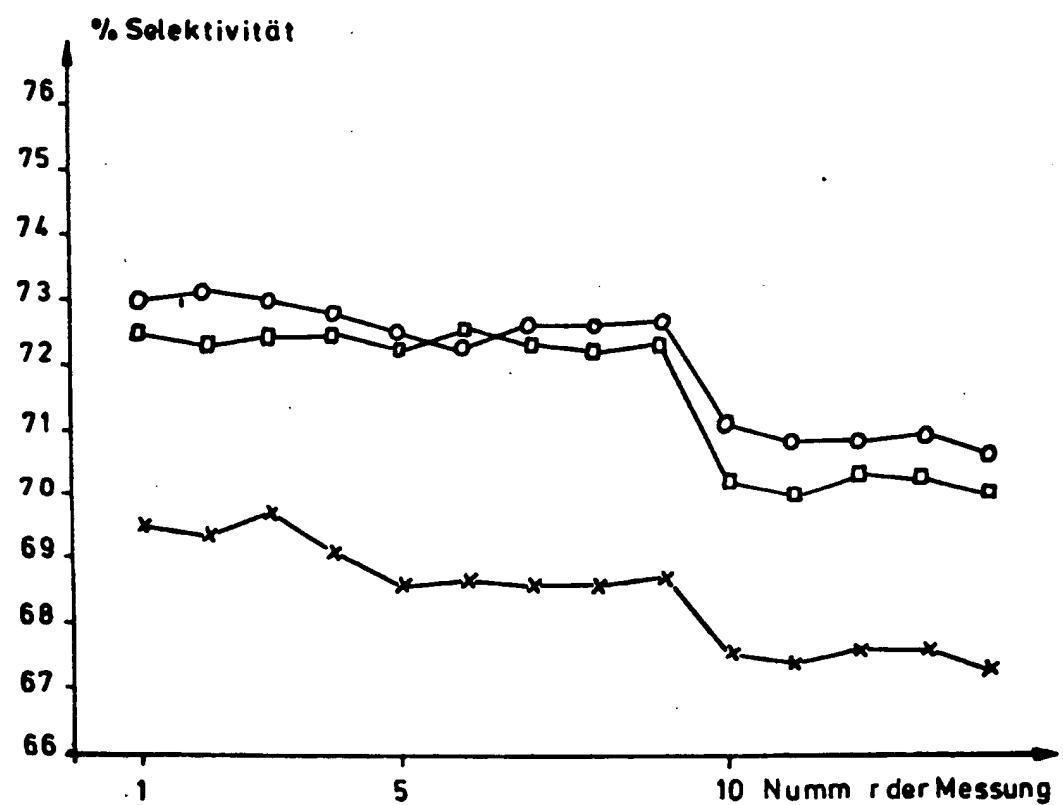
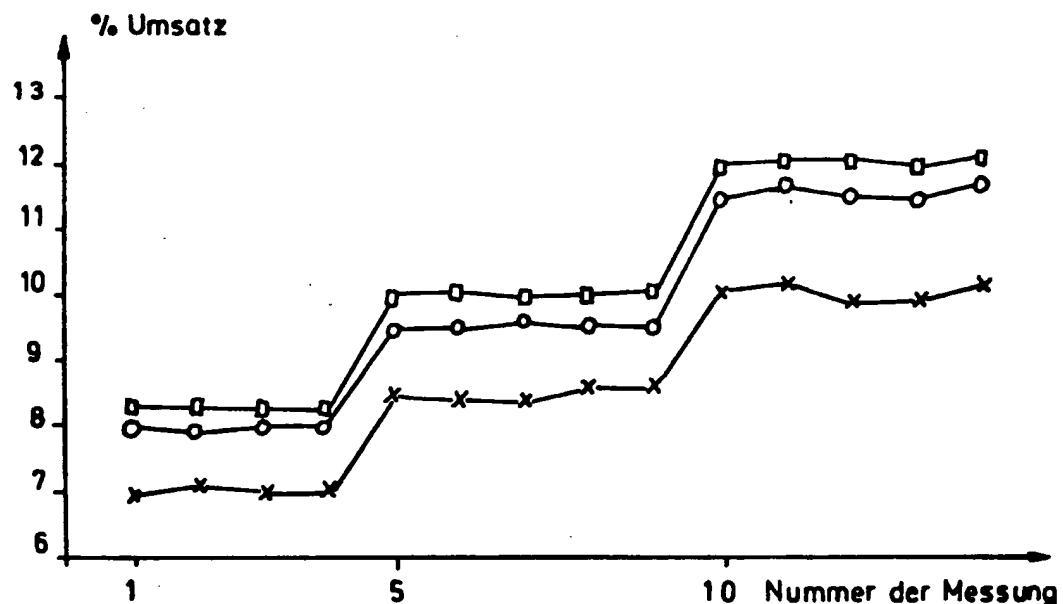
11

Abbildung 1

□ Reaktorrohr 1

Reaktorrohr 2

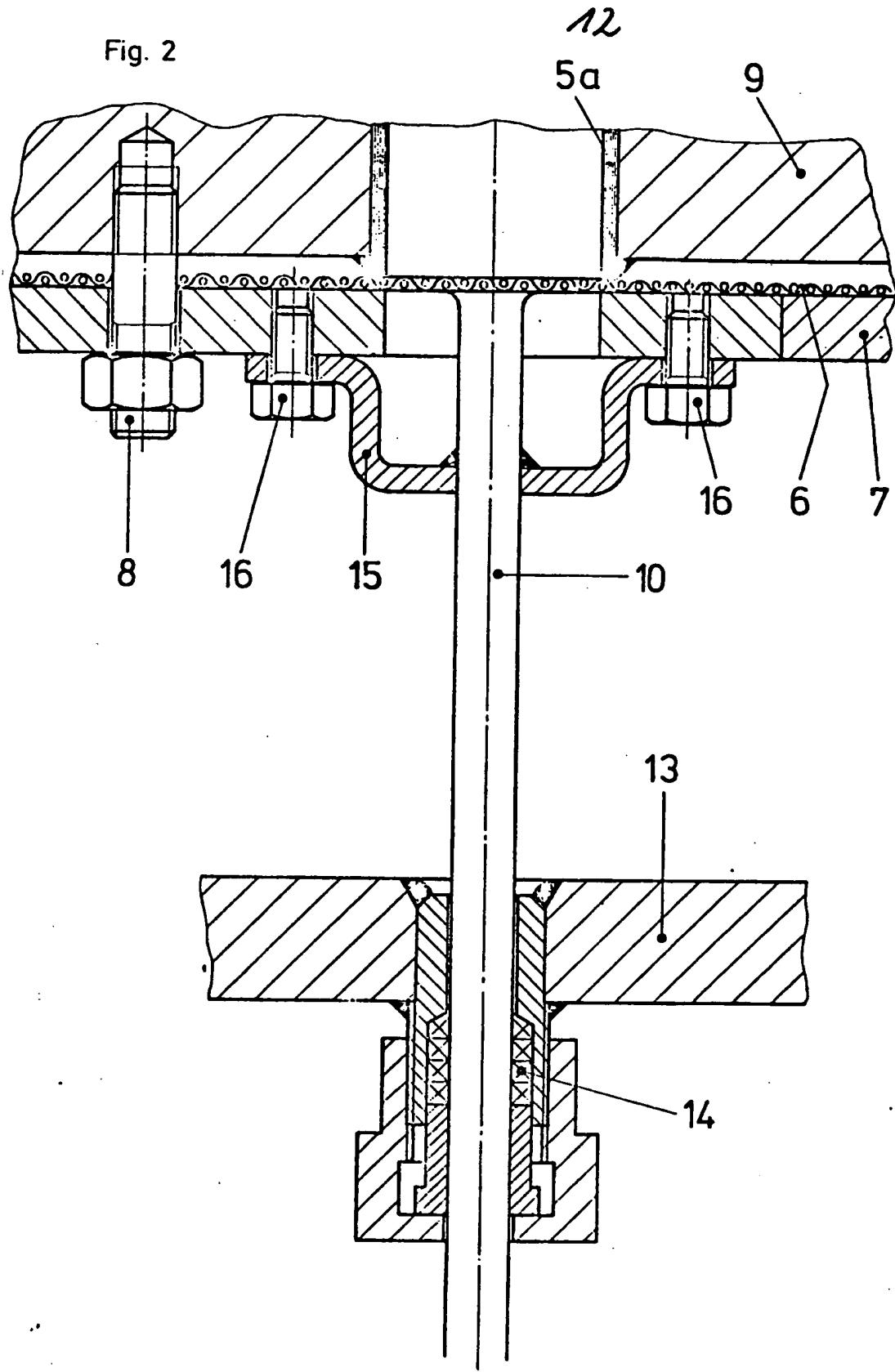
× Durchschnitt Reaktor



809840/0550

2714939

Fig. 2



809840 / 0550